**Chemie.**

# Über eine neue Methode

zur

# Darstellung von Tri- und Tetraarylallenen.

**INAUGURAL-DISSERTATION**

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich Wilhelms-Universität

zu Bonn

*

Vorgelegt von

**Gustav Renckhoff**

aus

Mülheim a. d. Ruhr.

Bonn 1937

Anton Brand.

Berichterstatter:

Professer Dr. Robert Wizinger

Professor Dr. Dr. h. c. Paul Pfeiffer.

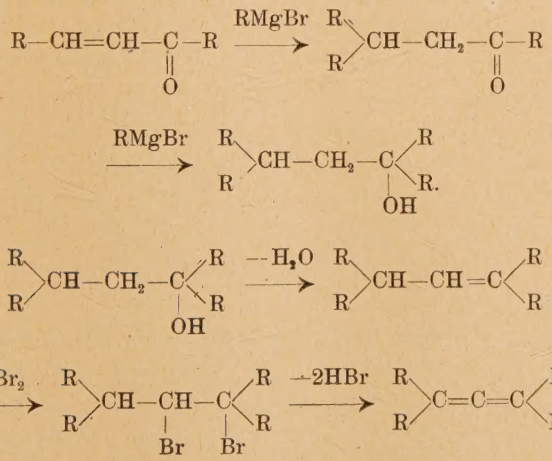
*Meinen lieben Eltern!*

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Wizinger, auf dessen Veranlassung diese Arbeit ausgeführt wurde, sage ich für seine wertvollen Anregungen und seine verständnisvolle Hilfsbereitschaft meinen herzlichsten Dank.

## Theoretischer Teil.

Zur Darstellung von Tetraarylallenen standen bisher 3 Methoden zur Verfügung:

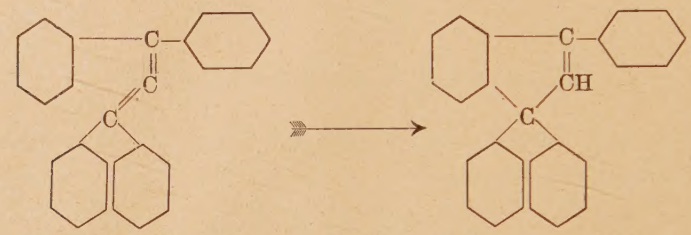
1. Nach Vorländer und Siebert[1]) erhält man aus einem Chalkon durch zweimaliges Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid einen Tetraarylpropylalkohol, aus diesem durch Wasserabspaltung ein Tetraarylpropen, von dem aus man durch Anlagerung von Brom und Entzug von 2 Mol Bromwasserstoff zum Allen kommt:



Vorländer konnte so das Tetraphenylallen darstellen, das er als farblose, gut kristallisierende Substanz vom Smp. 165° beschreibt. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit rotvioletter Farbe, die Lösung entfärbt sich nach einiger Zeit, es erfolgt Umlagerung zu einem isomeren Kohlenwasser-

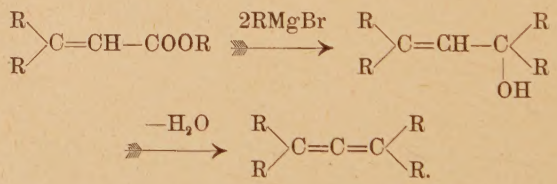
[1]) Ber. 39, 1024 (1906).

stoff vom Smp. 135°. Für diesen konnte Kohler[1]) die Konstitution des 1, 1, 3-Triphenylindens beweisen.



In neuerer Zeit stellten E. Bergmann und Mitarbeiter[2]) nach der Vorländer'schen Methode das p-Chlor-tetraphenylallen und das 1, 3-Di-p-bromphenyl-1, 3-diphenylallen her.

2. Schlenk und Bergmann[3]) benutzten zur Darstellung des Tetraphenylallens den β-Phenylzimtsäureester, den sie mit Phenylmagnesiumbromid in Tetraphenylallylalkohol überführten, aus dem das Allen durch Wasserabspaltung leicht zu erhalten war:

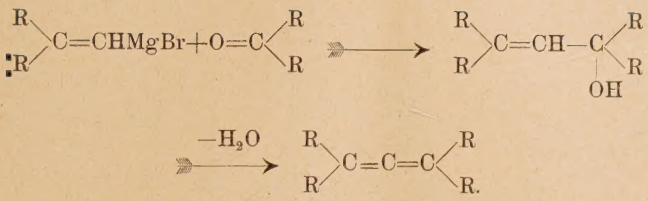



Versuche von E. Bergmann und Mitarbeitern[4]), auf diesem Wege noch andere Tetraarylallene zu erhalten, führten nicht zu befriedigenden Ergebnissen.

3. Nach K. Ziegler und Ochs[5]) erhält man durch Umsetzung von Diphenylvinylmagnesiumbromid mit Diarylketonen Tetraarylallylalkohole, die sich durch Wasserabspaltung leicht in die Allene überführen lassen:

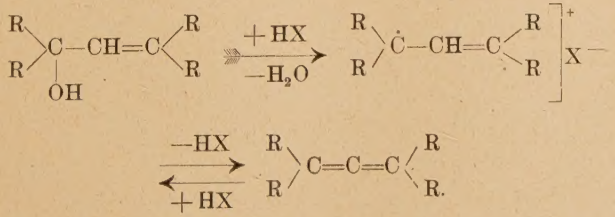
---

[1]) Am. Soc. 40, 217.
[2]) C. 1935 II, 2937.
[3]) Ann. 463, 237 (1928).
[4]) J. pr. 135, 245.
[5]) Ber. 55, 2257 Ann. 434, 34.



Die Anwendbarkeit diese Methode ist leider beschränkt auf Diphenylvinylmagesiumbromid. Denn, während Diphenylvinylbromid noch befriedigend mit Magnesium reagiert, geben schon Anisylphenylvinylbromid und Dianisylvinylbromid, wie Hurd und Webb [1]) feststellten, überwiegend nicht die metallorganischen Verbindungen sondern Tetraarylbutadiene.

Ziegler gewann nach seiner Methode das 1,1-Dianisyl-3,3-diphenylallen, das 1,1 (o, p, p'-Trimethoxy-diphenyl)-3,3-diphenylallen und das Xanthylen-diphenylallen, indem er Diphenylvinylmagnesiumbromid auf Dianisylketon, o, p, p'-Trimethoxybenzophenon und Xanthon einwirken ließ. Aus den dabei erhaltenen Allylalkoholen konnten die Allene durch thermische Wasserabspaltung direkt gewonnen werden. Man konnte aber auch durch Zugabe von Überchlorsäure zur ätherischen Lösung der Carbinole zunächst intensiv gefärbte Perchlorate herstellen, die bei der Abspaltung der Säure z. B. mit Pyridin in die Allene übergingen, aus denen andererseits die Farbsalze durch direkte Addition von Säure zugänglich waren:



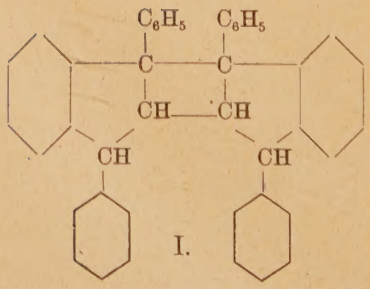
[1]) Am. Soc. 49, 546.

Beim Kochen der Allene oder der Perchlorate in Eisessig erfolgt nach einiger Zeit die schon von Vorländer am Tetraphenylallen beobachtete Umlagerung in Derivate des 1, 1, 3-Triphenylindens. Bei diesen handelt es sich um farblose, gut kristallisierende Verbindungen, die mit konzentrierten Säuren nur noch eine schwache gelbe Halochromie geben.

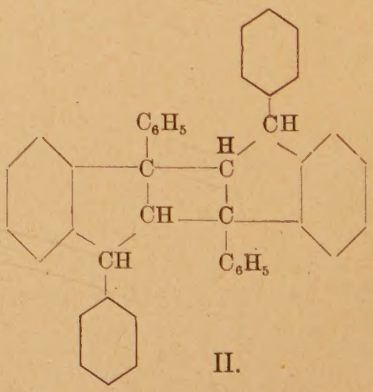
Die Ziegler'sche Methode eignet sich auch zur Darstellung der Triarylallene, wenn man auf das Diarylketon Styrylmagnesiumbromid einwirken läßt oder Diphenylvinylmagnesiumbromid nicht mit Diarylketonen sondern mit aromatischen Aldehyden umsetzt. Es entstehen dabei Diarylstyrylcarbinole, die wie die Tetraarylallylalkohole intensiv gefärbte Salze geben. Spaltet man aus diesen Säure ab, so erhält man farblose Verbindungen, die die Zusammensetzung der Triarylallene jedoch das doppelte Molekulargewicht haben. Man kann auch daraus die Farbsalze nicht durch Addition von Säure zurück erhalten.

Ziegler stellte auf diesem Wege das Dianisylstyrylcarbinol und das 9-styryl-xanthenol aus Styrylmagnesiumbromid und Dianisylketon bzw. Xanthon her; aus den Carbinolen erhielt er die Perchlorate, die fuchsinrot bzw. orange gefärbt sind, und die „dimeren Allene" vom Smp. 188° bzw. 242°.

Bei einer Untersuchung über die Konstitution des dime-




I.



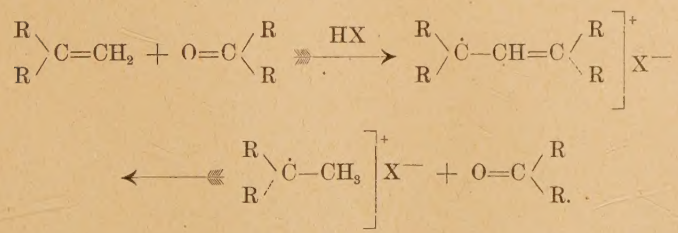

II.

ren Triphenylallens fanden K. Ziegler und Mitarbeiter [1]), daß dieses bei der Reduktion in 1, 3-Diphenyl-hydrinden übergeht, und sie folgern daraus für das Dimere die Formel eines Bis-(1, 3-diphenyl-indens), eines Tetraphenyltruxans, wobei eine Entscheidung zwischen den Formeln I und II noch zu treffen ist.

Eine analoge Konstitution nimmt Ziegler auch für seine aus dem Dianisyl-styryl-carbinol und dem 9-styryl-xanthenol erhaltenen dimeren Allene an.

Wie diese kurze Übersicht zeigt, sind die bisherigen Methoden zur Darstellung der Tri- und Tetraarylallene entweder recht umständlich oder wie die Ziegler'sche in ihrer Anwendbarkeit beschränkt. In der vorliegenden Arbeit soll nun ein Weg beschrieben werden, auf dem diese Allene, insbesondere solche, die nach dem Verfahren von Ziegler nicht zu erhalten waren, leicht zugänglich sind.

Positivierte asymmetrische Diaryläthylene und die ihnen entsprechenden Carbeniumsalze lassen sich, wie R. Wizinger und A. Bellefontaine [2]) zeigen konnten, mit Aldehyden und Ketonen nach folgendem Schema kondensieren:

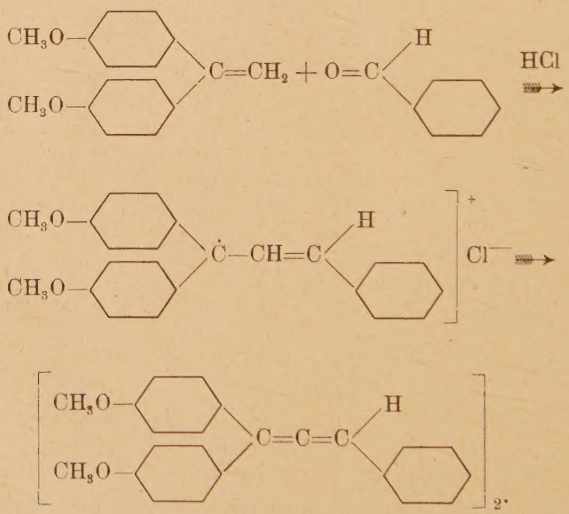


Es entstehen dabei also Tetra- oder Triarylvinylencarbeniumsalze, die in ihrem Aufbau den von Ziegler erhaltenen analog sind. Es lag nun nahe, die Säureabspaltung aus diesen Farbsalzen zu versuchen, um auf diesem Wege zu Allenen zu gelangen.

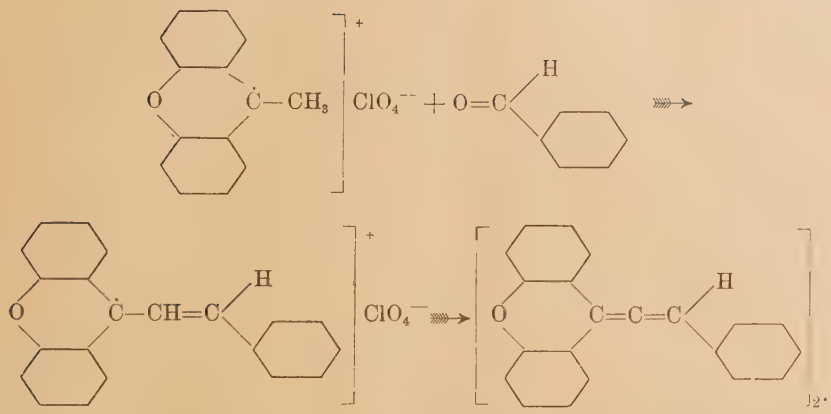
[1]) Ber. 55, 1983.

[2]) Diss. A. Bellefontaine, Bonn 1935.

Tatsächlich war es möglich durch Kondensation von Dianisyläthylen mit Benzaldehyd zu dem von Ziegler beschriebenen Dianisyl-styryl-methyl-perchlorat zu kommen. Es zeigte sich aber, daß dieses, wenn die Kondensation in einem Gemisch von Eisessig-Essigsäureanhydrid-Überchlorsäure erfolgte, trotz seines schön kristallinen Aussehens immer von einer nicht zu entfernenden Verunreinigung begleitet war, die es unmöglich machte, das dimere Allen daraus kristallisiert zu erhalten. Es wurde dann versucht, die Kondensation mit Chlorwasserstoff in Eisessig durchzuführen und dabei gelang es, über das Carbinol das dimere Allen vom Smp. 188° darzustellen.




Erheblich einfacher war die Kondensation des Methylxanthyliumperchlorats mit Benzaldehyd zum 9-styrylxanthenol, die schon beim Erwärmen der Komponenten in Eisessig auf dem Wasserbade erfolgte. Aus dem Perchlorat ließ sich durch Säureabspaltung mit Natriumacetat das dimere Allen vom Smp. 242° sehr glatt erhalten:



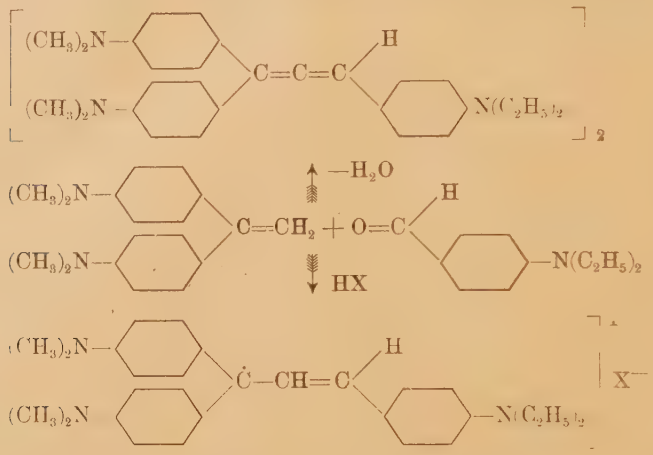
Nachdem so die Identität der nach der neuen Methode dargestellten Produkte mit den von Ziegler erhaltenen Verbindungen erwiesen war, wurde zunächst die Darstellung weiterer Triarylallene versucht.

Die Kondensation von Dianisyläthylen in Eisessig-Überchlorsäuregemisch mit Anisaldehyd, Vanillin, Piperonal, Dimethylaminobenzaldehyd und Zimtaldehyd lieferte zwar kristallisierte intensiv gefärbte Perchlorate, doch waren diese immer von einer nicht zu entfernenden Verunreinigung begleitet, die es unmöglich machte, daraus die Allene kristallisiert zu erhalten.

Diese Versuche wurden daraufhin zurückgestellt und Kondensationen mit dem stärker positivierten Tetramethyldiaminodiphenyläthylen in Angriff genommen. Beim Erwärmen dieses Äthylens mit Diäthylaminobenzaldehyd in Alkohol fällt nach einiger Zeit das gebildete schwerlösliche dimere Allen als farblose, gut kristallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 188° aus.

Die Kondensation kann durch Zusatz eines Tropfens konzentrierter Salzsäure beschleunigt werden, aus der tiefblau gefärbten Kondensationslösung läßt sich dann auch durch Zugabe von Natriumperchlorat das Tetramethyldiaminodiphenyl-p-diäthylaminostyryl-methyl-perchlorat in geringer Menge

kristallisiert isolieren. In besserer Ausbeute erhält man es durch Kondensation in Eisessig-Überchlorsäuregemisch:

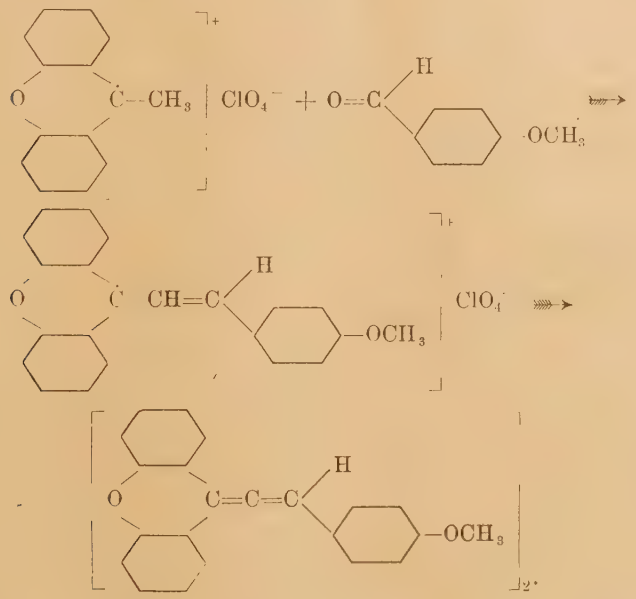


Das dimere Allen löst sich beim Erwärmen in Eisessig mit der tiefblauen Farbe des Perchlorates, doch ist es nicht möglich, dieses durch Zugabe von Überchlorsäure oder Natriumperchlorat aus der Lösung kristallisiert zu isolieren.

Das Tetramethyldiaminodiphenyläthylen wurde weiter mit Dimethylaminobenzaldehyd, Anisaldehyd, Piperonal und Benzaldehyd kondensiert, wobei die dimeren Allene ganz analog wie oben beschrieben als farblose, kristallisierte Verbindungen mit Schmelzpunkten um 200° erhalten wurden. Die Farbe der Lösungen in Eisessig liegt zwischen blaugrün und violett. Ein kristallisiertes Perchlorat wurde nur noch beim Dimethylaminobenzaldehyd isoliert.

Endlich wurden zur Darstellung von Triarylallenderivaten noch Kondensationen mit Methylxanthyliumperchlorat durchgeführt. Beim Erwärmen dieses Carbeniumsalzes mit Anisaldehyd in Eisessig auf dem Wasserbade erhält man glatt das p-Methoxy-styryl-xanthyliumperchlorat in schön grünglänzenden Nadeln, die sich in Eisessig mit rotvioletter Farbe

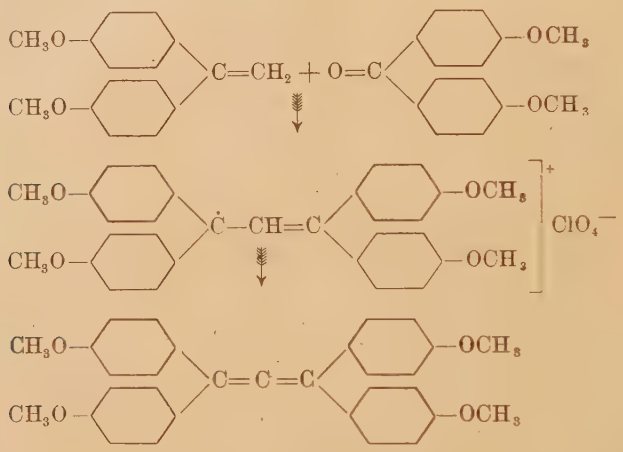
lösen. Bei Zugabe von Natriumacetat zur siedenden Eisessiglösung des Perchlorats wird Überchlorsäure abgespalten und man erhält in guter Ausbeute das dimere Allen in farblosen Kristallen vom Smp. 195°:



Das Xanthyliumsalz ließ sich auch noch mit Dimethyl- und Diäthylaminobenzaldehyd umsetzen, allerdings geht hier die Reaktion nicht ganz so leicht wie beim Anisaldehyd und beim Benzaldehyd, es ist vielmehr nötig eine kleine Menge Essigsäureanhydrid zuzugeben. Die erhaltenen schön kristallisierten Perchlorate lösen sich in Eisessig mit tiefblauer Farbe. Leider war es hier nicht möglich durch Säureabspaltung zu kristallisierten Allenderivaten zu kommen. Es wurden bei allen Versuchen immer nur schwach gelblich gefärbte Öle erhalten, die auf keine Weise zur Kristallisation zu bringen waren.

Zur Darstellung von Tetraarylallenen wurden zunächst Kondensationen des Dianisyläthylens mit Ketonen versucht.

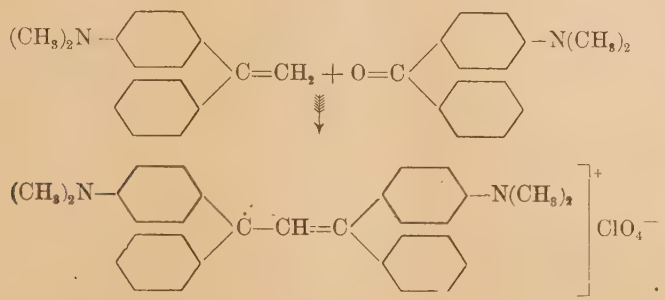
Leider zeigte es sich hier, daß sich diese lange nicht so einfach durchführen lassen wie die Aldehydkondensationen. Nur bei der Kondensation des Äthylens mit Dianisylketon in Phosphoroxychlorid konnte ein kristallisiertes Farbsalz gewonnen werden, das sich durch Säureabspaltung mit Pyridin in das Tetraanisylallen überführen ließ:



Dieses Allen ist eine farblose Verbindung, die bei 127° schmilzt. Mit Säure entsteht sehr leicht das violette Farbsalz zurück. Bei den Versuchen, das Dianisyläthylen mit Anisylphenylketon und Benzophenon bzw. den entsprechenden Ketodichloriden in Phosphoroxychlorid zu kondensieren, konnte zwar an der Farbe der Lösungen festgestellt werden, daß eine Reaktion erfolgt war, doch war es nicht möglich, die Farbsalze in kristallisierter Form zu isolieren. Versuche, aus den erhaltenen Rohprodukten durch Säureabspaltung direkt zu den Allenen zu kommen, lieferten nur ölige Produkte, aus denen kristallisiert nur Ausgangsmaterial isoliert wurde.

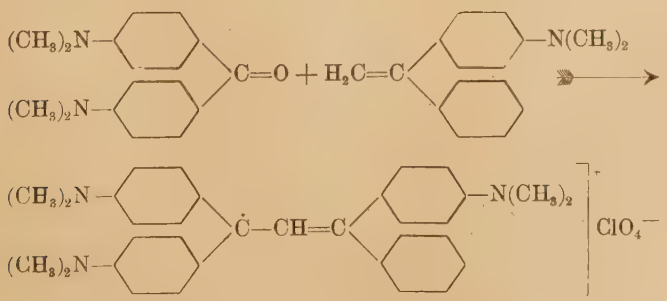
Von stärker positivierten Äthylenen wurde zunächst das Dimethylaminodiphenyläthylen untersucht. Es gelang hier durch Kondensation mit Dimethylaminobenzophenon in Phosphoroxychlorid das p-Dimethylaminodiphenyl-β, β-p-dimethyl-

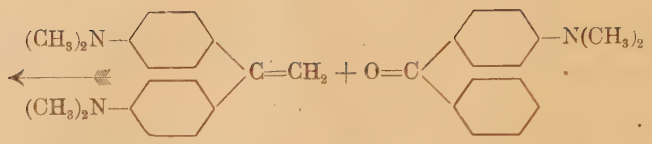
aminodiphenyl-vinyl-methyl-perchlorat in schönen kupferrotglänzenden Kristallen zu erhalten, die sich in Eisessig oder Alkohol mit graugrüner Farbe lösen:



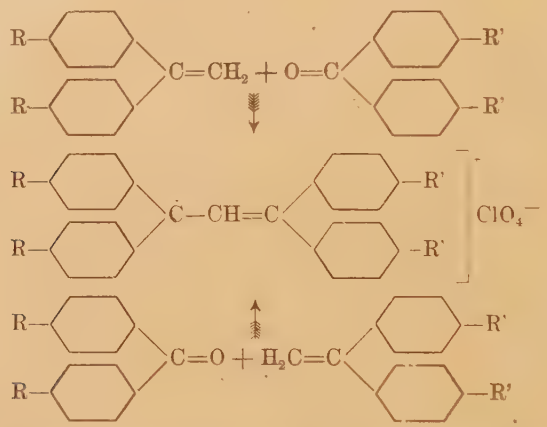
Die Säureabspaltung aus dieser Verbindung, die mit alkoholischem Kali, Piperidin und Ammoniak versucht wurde, führte, hier aber nicht zum Tetraarylallen, sondern es wurde eine amorphe Verbindung erhalten, die sich als das entsprechende Carbinol erwies.

Durch Kondensation des Dimethylaminodiphenyläthylens mit Michlers Keton konnte ebenfalls ein schön kristallisiertes Farbsalz erhalten werden, das eine blaugrüne Lösungsfarbe zeigt. Auch hier liefert die Säureabspaltung kein Allen. Man kann dieses Farbsalz auch noch auf einem anderen Wege erhalten, nämlich durch Kondensation von Tetramethyldiaminodiphenyläthylen mit Dimethylaminobenzophenon:





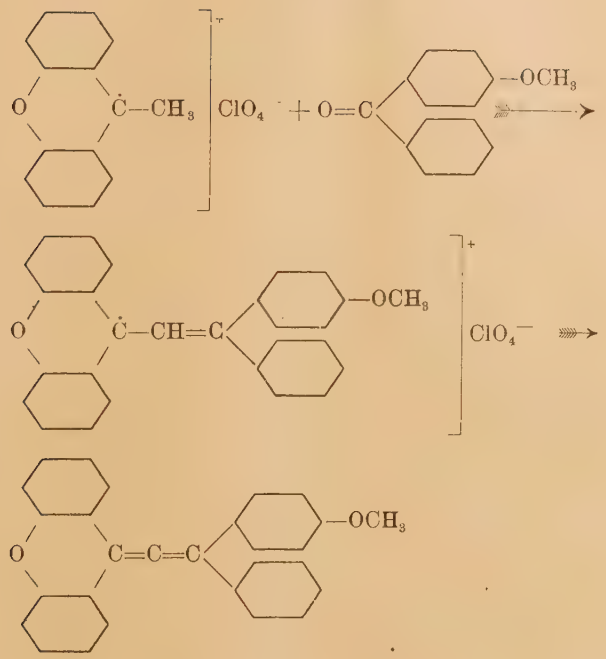
Ganz allgemein stehen für die Darstellung asymmetrischer Tetraarylvinylencarbeniumsalze immer zwei Wege zur Verfügung:



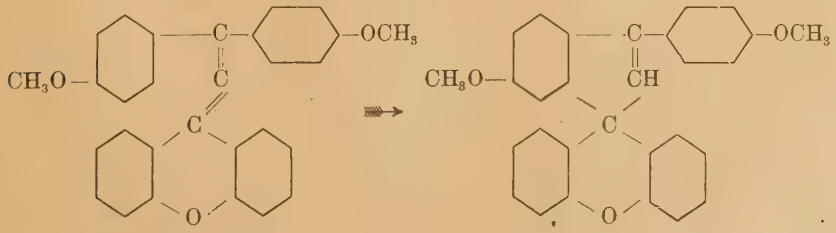
Das Tetramethyldiaminodiphenyläthylen konnte auch noch mit Benzophenondichlorid zu einem kristallisierten Farbsalz umgesetzt werden, allerdings verläuft die Reaktion sehr schlecht und die Ausbeuten an reinem Produkt sind äußerst gering.

Auch auf dem anderen hier möglichen Wege, der Kondensation von Diphenyläthylen mit Michler's Keton sind die Ausbeuten nicht besser. Ein kristallisiertes Allen konnte auch hier nicht gefaßt werden.

Dagegen lieferten die Versuche mit dem Methylxanthyliumperchlorat wieder mehrere kristallisierte Tetraarylallene. So konnte zunächst durch Kondensation mit Anisylphenylketonchlorid in Acetylchlorid ein Perchlorat in schönen rotglänzenden Nadeln gefaßt werden, aus dem mit Pyridin das Allen erhalten wurde:



Ebenso ließ sich auch die Kondensation mit Dianisylketonchlorid durchführen und das Dianisyl-xanthylen-allen in farblosen Kristallen vom Smp. 124° erhalten. Auch die Kondensation von Dianisyläthylen mit Xanthon führt zu demselben Produkt, doch sind dabei die Ausbeuten wesentlich geringer. Bemerkenswert ist bei diesem Allen, daß es sich am Licht sehr rasch braun färbt und sich äußerst leicht in das isomere 1, 1, 3-Triphenylindenderivat umlagert:

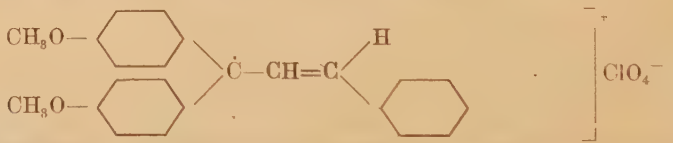


Es genügt, die Lösung des Perchlorats in Eisessig wenige Minuten zum Sieden zu erhitzen, um ihre völlige Entfärbung herbeizuführen. Nach dem Erkalten kristallisiert dann das Inden in farblosen Nadeln vom Smp. 173°.

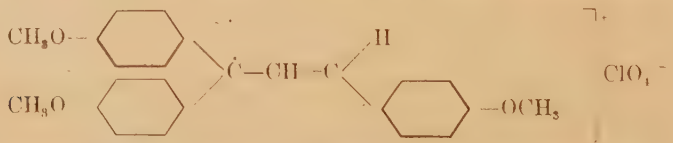
Endlich gelang es noch, das Xanthyliumsalz auch mit Xanthonchlorid zum Xanthylen-vinylen-xanthyliumperchlorat zu kondensieren, aus dem schon mit Natriumacetat die Säure abgespalten wird. Das Allen zeichnet sich durch äußerst geringe Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln aus.

Die Kondensation des Methylxanthyliumsalzes mit Michler's Keton gelang nicht. Dagegen war es möglich auf dem umgekehrten Wege durch Kondensation von Tetramethyldiaminodiphenyläthylen mit Xanthonchlorid das gewünschte Di-(p-dimethylaminophenyl)-vinylen-xanthyliumperchlorat zu gewinnen, doch wurde das entsprechende Allen nicht kristallisiert erhalten.

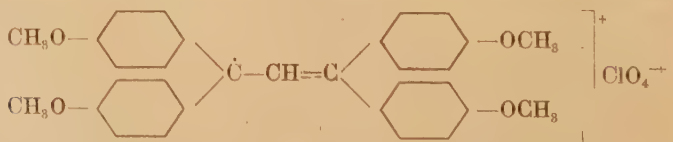
Die folgende Zusammenstellung zeigt die erhaltenen Vinylencarbeniumsalze. I = Farbe der kristallisierten Substanz; II = Farbe in Eisesssig; III = Farbe in Pyridin:

I. 

I. grünglänzend. II. rotorange. III. farblos (d. h. Säureabspaltung).

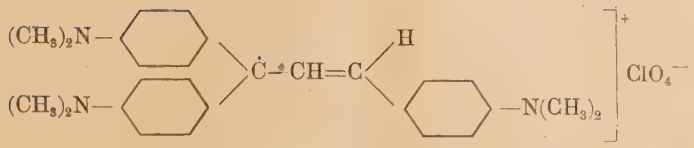
II. 

I. grünglänzend. II. rotviolett. III. farblos (d. h. Säureabspaltung).

III. 

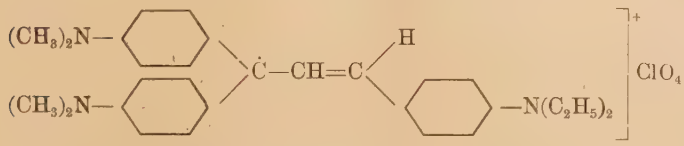
I. violett. II. violett. III. farblos (d. h. Säureabspaltung).

IV.



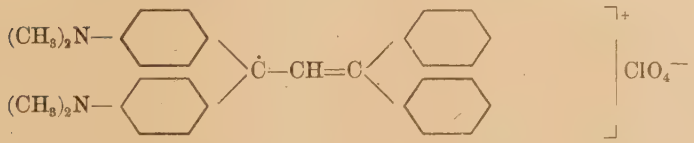
I. grünglänzend. II. blau. III. blau.

V.



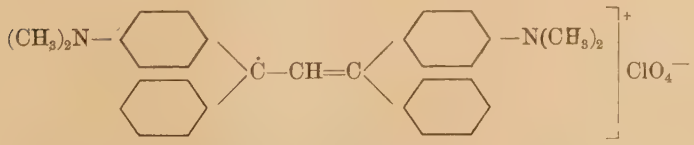
I. grünglänzend. II. blau. III. blau.

VI.



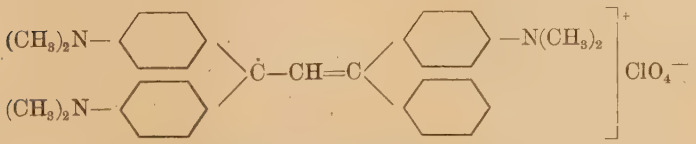
I. blaurot. II. blau. III. blau.

VII.



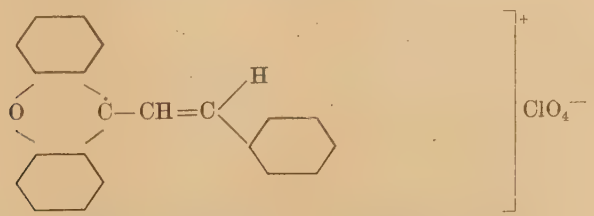
I. kupferrotglänzend. II. graugrün. III. graugrün.

VIII.



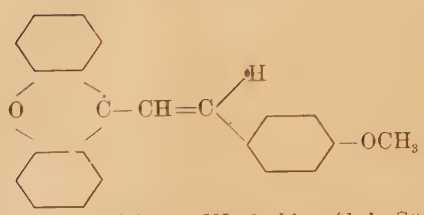
I. messingglänzend. II. blaugrün. III. blaugrün.

IX.



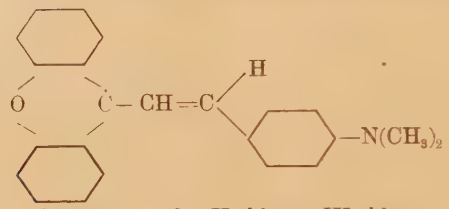
I. braun. II. orange. III. farblos (d. h. Säureabspaltung.

X.



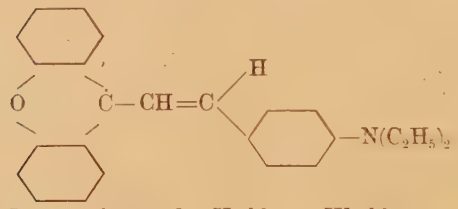

I. grünglänzend. II. rotviolett. III. farblos (d. h. Säureabspaltung).

XI.



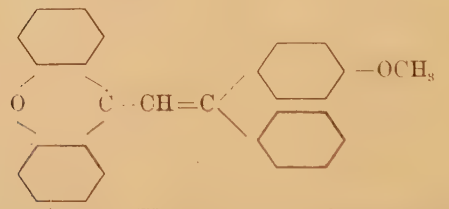

I. blauglänzend. II. blau. III. blau.

XII.



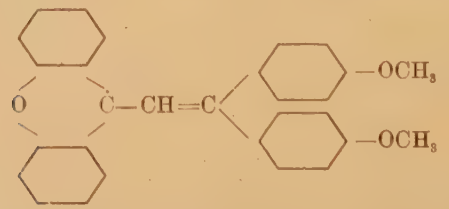

I. grünglänzend. II. blau. III. blau.

XIII.

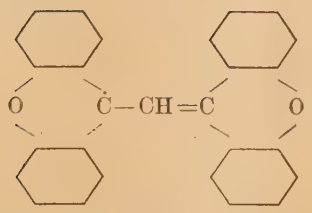



I. rot. II. violett. III. farblos (d. h. Säureabspaltung).

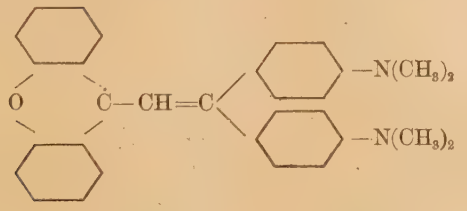
XIV.




I. dunkelrot. II. blau. III. farblos (d. h. Säureabspaltung).

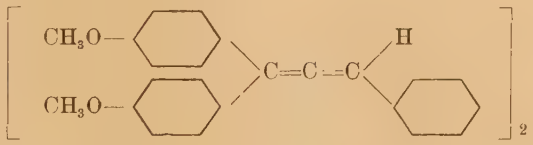
XV. 

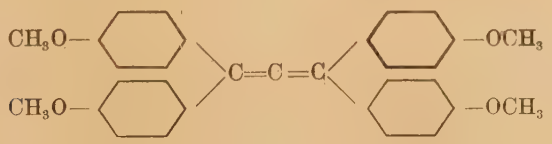
I. violettglänzend. II. grün. III. farblos (d. h. Säureabspaltung).

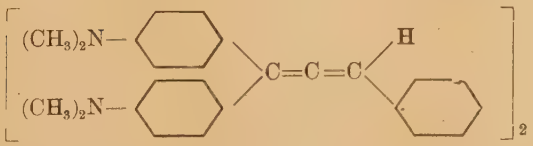
XVI. 

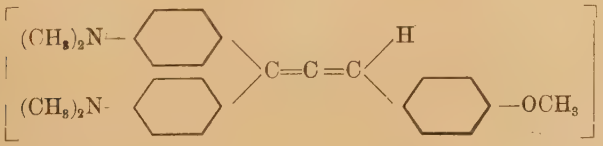
I. dunkelrot. II. blau. III. blau.

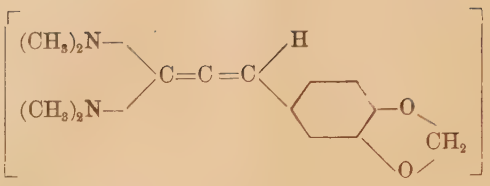
Von Allen- und Indenderivaten konnten folgende kristallisiert erhalten werden:

XVII.  Smp. 188°

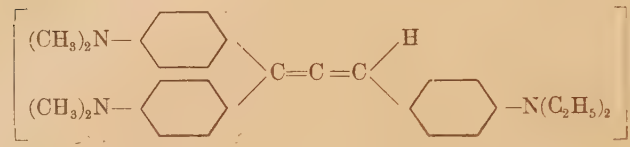
XVIII.  Smp. 127°

XIX.  Smp. 192°

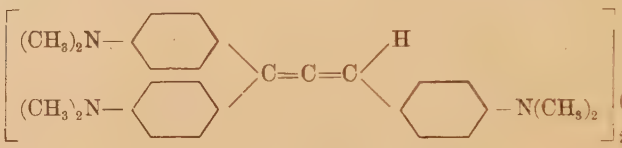
XX.  Smp. 209°

XXI. 

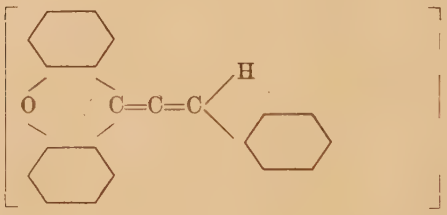
Smp. 221/22° (u. Zers.)

XXII. 

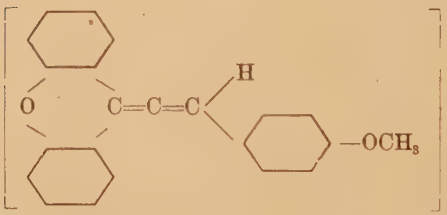
Smp. 188°

XXIII. 

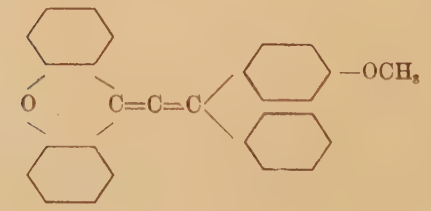
Smp. 213° (u. Zers.)

XXIV. 

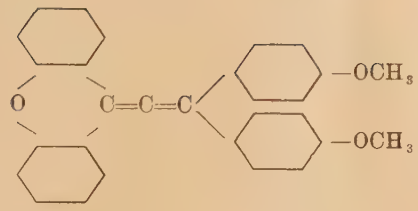
Smp. 242°

XXV. 

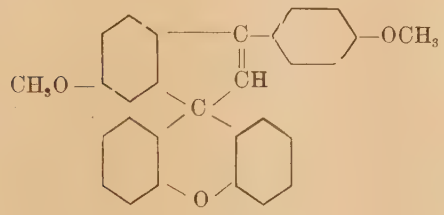
Smp. 195°

XXVI. 

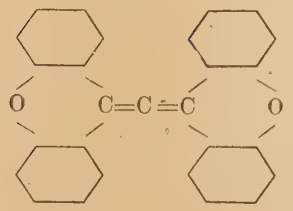
Smp. 173°

XXVII. 


Smp. 124°

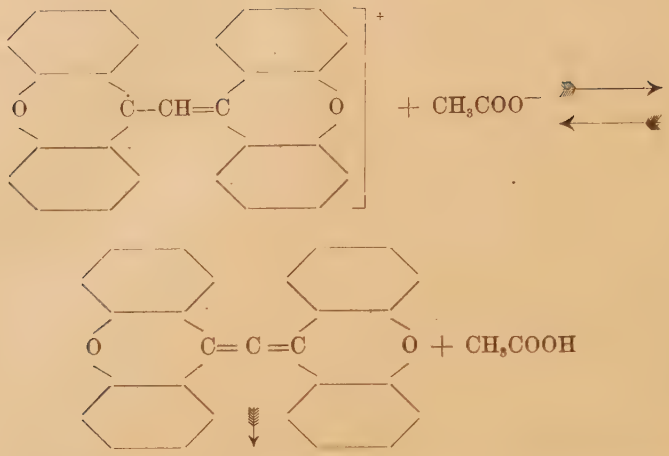
XXVIII. 


Smp. 178°

XXIX. 

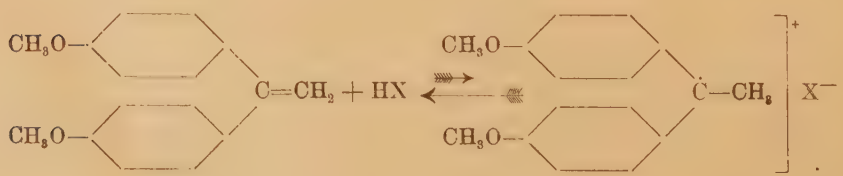

Smp. 255/56°

Interessant ist das verschiedene Verhalten der Vinylencarbeniumsalze beim Versuch durch Säureabspaltung die Allene zu erhalten. Bei den Triarylvinylencarbeniumsalzen, soweit sie nicht Dimethyl- oder Diäthylaminogruppen enthalten, gelingt dies schon mit Natriumacetat. Die Tetraarylverbindungen sind beständiger, sie geben ihre Säure erst an Pyridin ab. Eine Ausnahme bildet hier lediglich das Xanthylen-vinylen-xanthyliumperchlorat (XV), das schon mit Natriumacetat in das Di-xanthylen-allen (XXIX) übergeht. Das beruht wohl darauf, daß dies Allen äußerst schwer löslich ist, sodaß das bei der Zugabe von Natriumacetat zwischen Allen und Farbsalz sich einstellende Gleichgewicht gestört wird, weil das Allen ausfällt:

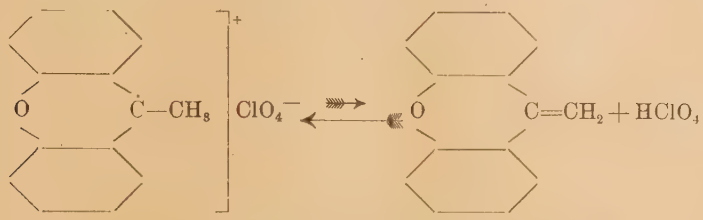


Die Einführung von Dimethyl- und Diäthylaminogruppen bewirkt sowohl bei den Tri- wie auch bei den Tetraarylvinylencarbeniumsalzen eine erhebliche Steigerung der Basizität. Mit Pyridin lassen sich die Allene aus diesen Farbsalzen nicht mehr darstellen, ja, man kann z. B. das Tetramethyldiaminodiphenyl-β, β-(p-dimethylamino)-diphenyl-vinyl-methyl-perchlorat (VIII) sogar aus Pyridin umkristallisieren. Das bedeutet aber, daß die entsprechenden Allene stärkere Ansolvobasen sind als Pyridin oder mit anderen Worten daß sie eine stärkere Additionstendenz für Säure besitzen.

Es ist schon von den einseitig positivierten Äthylenen bekannt, daß die Additionsfähigkeit des β-Kohlenstoffatoms mit steigender Positivierung des α-C-atoms stark zunimmt. So ist z. B. vom Dianisyläthylen nur in stark saurer Lösung ein Salz mit starken Säuren zu erhalten:

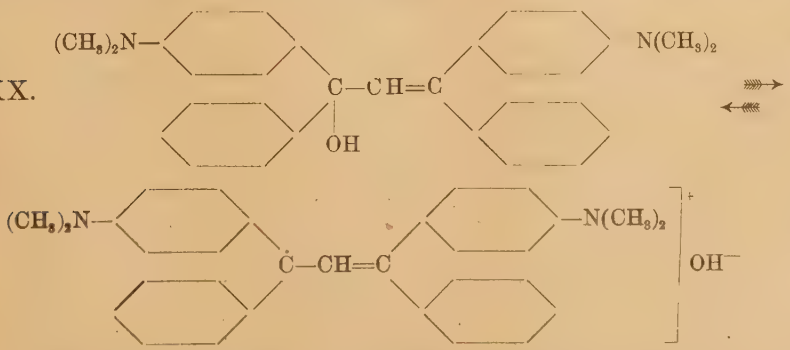


Dagegen ist z. B. das Methylxanthyliumperchlorat gegen Wasser weitgehend beständig und es macht hier schon Schwierigkeiten das Methylen-xanthen zu erhalten:




Bei den Allenen ist das mittlere Kohlenstoffatom von 2 stark positivierten Atomen umgeben und muß daher eine ganz besonders große Additionsfähigkeit besitzen. Diese kommt darin sehr schön zum Ausdruck, daß es nicht gelingt diese Allene zu isolieren. Spaltet man z. B. aus dem Di-(p-dimethylaminodiphenyl)-vinylen-carbeniumperchlorat (VII) mit Piperdin Säure ab und versucht, das Allen mit Wasser auszufällen, so addiert es sofort Wasser und man erhält das entsprechende Carbinol. Dieses zeigt bereits eine deutliche Tendenz in die ionoide Farbbase überzugehen. So ist seine Lösung in Alkohol bereits farbig, beim Erhitzen nimmt die Dissoziation und damit die Farbintensität zu, um beim Erkalten wieder zurückzugehen:

XXX.




Die Triarylvinylencarbeniumsalze können aufgefaßt werden als Vinylenhomologe der Triphenylmethanfarbstoffe. Die

Einführung der Vinylengruppe hat einen starken bathochromen Effekt zur Folge. So ist z. B. das Trianisylcarbeniumperchlorat orange, das Vinylenhomologe (II) aber rotviolett; dem Kristallviolett entspricht hier das blaue Tri-(p-dimethylaminophenyl)-vinylen-carbeniumsalz (IV). Bei den Verbindungen mit nur 2 Auxochromen kann die Verschiebung bis zu 100 mμ betragen.[1])

Der Übergang in die Tetraarylvinylencarbeniumreihe durch Einführung eines weiteren auxochromhaltigen Benzolkerns vertieft die Farbe noch. Während z. B. das Trianisylvinylencarbeniumsalz (II) rotviolett ist, ist die Tetraanisylverbindung (III) rein violett; ebenso ist das Anisyl-vinylen-xanthyliumsalz (X) rotviolett, dagegen die Anisyl-phenylverbindung (XIII) rein violett und die Dianisylverbindung (XIV) blau.

Bei den Tetraarylverbindungen besteht durch die Möglichkeit der Einführung von verschiedenen Auxochromen in 4 Benzolkerne eine äußerst große Ausdehung des Farbbereichs. Bei 2 gleichen Auxochromen ist die Farbe der symmetrischen Verbindung am tiefsten. So absorbiert das unsymmetrische Tetramethyldiaminodiphenyl-β, β-diphenyl-vinyl-methylperchlorat im mittleren Rot, während bei der entsprechenden symmetrischen Verbindung die Absorption vom äußersten sichtbaren Rot bis ins Ultrarot geht.

Wie die obigen Ausführungen zeigen, ist die neue Methode zur Darstellung von Tri- und Tetraarylvinylencarbeniumsalzen und der entsprechenden Tri- und Tetraarylallene recht allgemein anwendbar. Das zeigt sich auch darin, daß es gelungen ist, sie auf eine ganze Reihe andrer Äthylene und Carbeniumsalze z. B. auch Thioxanthyliumsalze zu übertragen.[2]) Die Untersuchungen sollen fortgesetzt werden.

[1]) R. Wizinger, Privatmitteilung.

[2]) R. Wizinger u. A. Grüne, unveröffentlicht. Diss. A. Bellefontaine, Bonn 1935.

# Experimenteller Teil.

## Ausgangsmaterialien.

Von den Äthylenderivaten wurde das Dianisyläthylen nach Wizinger und Corr aus Anisol und Cloracetal dargestellt [1]).

Anisyl-phenyläthylen, Dimethylaminodiphenyläthylen, Tetramethyldiaminodiphenyläthylen und Methylxanthyliumperchlorat wurden aus den entsprechenden Ketonen mit Methylmagnesiumbromid gewonnen [2]).

Von den Ketonen wurde das Dimethylaminobenzophenon nach D. R. P. 41751 aus Benzanilid und Dimethylanilin mit Phosphoroxychlorid erhalten [3]).

Xanthon wurde durch trockene Destillation von Salol [4]) oder aus Phenylsalicylsäure nach Gottesmann [5]) hergestellt.

Dianisylketon konnte durch vorsichtige Oxydation von Dianisyläthylen in Eisessig mit Chromsäure sehr rasch erhalten werden. Die Ausbeuten sind bei diesem Verfahren allerdings wenig befriedigend.

Anisyl-phenylketon, Piperonal, Dimethyl- und Diäthylaminobenzaldehyd wurden mir von Prof. Dr. Wizinger zur Verfügung gestellt.

---

[1]) Diss. Corr, Bonn 1932.
Diss. Coenen, Bonn 1935.
[2]) Diss. Coenen, Bonn 1935.
Diss. Cyriax, Bonn 1936.
[3]) Friedländer, Bd. 1, 45.
[4]) Ann. 254, 280.
[5]) Ber. 66, 1168.

Dianisyl-styryl-methyl-perchlorat (I).

2,4 g Dianisyläthylen und 5 g frisch destillierter Benzaldehyd werden unter guter Kühlung mit einem Gemisch von 5 ccm Eisessig, 1,1 ccm 70%-iger Überchlorsäure und 5 ccm Essigsäureanhydrid versetzt und über Nacht stehen gelassen. Aus der tiefroten Lösung scheidet sich das Perchlorat dabei in schön grünglänzenden Kristallen ab, die sich aus Chloroform + Äther umkristallisieren lassen. Doch läßt sich dadurch, wie die Analysenwerte zeigen eine beigemengte Verunreinigung nicht entfernen, die es unmöglich macht, aus dem so dargestellten Farbsalz durch Säureabspaltung ein kristallisiertes Allenderivat zu erhalten.

Das Perchlorat löst sich rotorange in Essigsäureanhydrid, Eisessig, Aceton und Chloroform; unlöslich ist es in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äther. Kaltes Wasser löst nicht, beim Erwärmen erfolgt Hydrolyse. Alkohol löst unter Entfärbung, ebenso Pyridin, die Lösung in Pyridin ist schwach gelbgrün gefärbt. Die Eisessiglösung wird auf Zugabe von Natriumacetat ebenfalls entfärbt. Konzentrierte Schwefelsäure löst orangerot. Zersp. 145/47°.

4,833 mg Subst. 11,175 mg $CO_2$ 1,930 mg $H_2O$.
$C_{23}H_{21}O_2ClO_4$: Ber. 64,39% C: Gef. 63,06% C.
Ber. 4,94% H; Gef. 4,46% H.

1,1-dianisyl-3-phenyl-allen (XVII).

4,8 g Dianisyläthylen werden in 10 ccm Eisessig suspendiert, dazu gibt man 5 g frisch destillierten Benzaldehyd und leitet bei Zimmertemperatur eine Stunde Chlorwasserstoff ein. Es bildet sich eine tiefrote Lösung, die man noch eine Stunde stehen läßt und dann in 500 ccm Wasser einträgt. Um das Farbsalz vollständig zu hydrolysieren wird unter Zusatz von Soda kurz bis zum Sieden erhitzt. Das entstandene hellgelbe Harz wird in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird der Äther verdampft und das Carbinol in 20 ccm

Eisessig + 10 ccm Essigsäureanhydrid unter kurzem Erwärmen gelöst und mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es scheidet sich eine farblose Verbindung aus, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig schöne Nadeln bildet. Smp. 188°.

Die Verbindung löst sich farblos in heißem Eisessig, Benzol, Pyridin, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Essigsäureanhydrid und Chlorbenzol. In kaltem Eisessig, Alkohol, Äther, Aceton und Ligroin ist sie nur wenig löslich, unlöslich ist sie in Wasser. Überchlorsäure und konzentrierte Schwefelsäure lösen mit roter Farbe. Brom in Chloroform gibt eine charakteristische fuchsinrote Farbe.

Die Verbindung entspricht danach in ihren Eigenschaften völlig dem von K. Ziegler und Ochs, Ber. 55, 2257, beschriebenen Allenderivat.

Dianisyl-p-methoxystyryl-methyl-perchlorat (II).

2,4 g Dianisyläthylen und 4 g Anisaldehyd werden unter guter Kühlung mit einem Gemisch von 5 ccm Eisessig, 1,1 ccm 70%-iger Überchlorsäure und 5 ccm Essigsäureanhydrid versetzt und über Nacht stehen gelassen. Das Farbsalz scheidet sich aus der tief rotvioletten Lösung in grünglänzenden Kristallen aus. Es kann aus Chloroform + Äther oder sehr vorsichtig aus Eisessig umkristallisiert werden. Doch gelingt es auch hier, wie die Analyse zeigt, nicht die Verunreinigung, die die Darstellung eines kristallisierten Allenderivates unmöglich macht, zu entfernen.

Die Säureabspaltung wurde versucht mit Pyridin, alkoholischem Kali und durch Zugabe von Natriumacetat zur Eisessiglösung, die dadurch momentan entfärbt wird. Es wurden jedoch immer nur ölige oder amorphe Produkte erhalten.

Das Perchlorat löst sich rotviolett in Essigsäureanhydrid, Eisessig, Aceton und Chloroform. Alkohol löst unter Entfärbung; die Lösung in Pyridin ist schwach grün, sie wird nach einigem Stehen, schneller beim Erwärmen schwach orange.

Die Verbindung löst sich sehr wenig in Benzol, unlöslich ist sie in Tetrachlorkohlenstoff und Äther. Durch Wasser wird sie beim Erwärmen hydrolysiert. Konzentrierte Schwefelsäure löst violettrot. Zersp. ca. 150°.

5,098 mg Subst. 12,355 mg $CO_2$ 2,280 mg $H_2O$.
$C_{24}H_{23}O_3ClO_4$: Ber. 62,80% C; Gef. 66,10% C.
Ber. 5,05% H; Gef. 5,00% H.

Dianisyl-β, β-dianisyl-vinyl-methyl-perchlorat (III).

1,5 g Dianisyläthylen und 1,5 g Dianisylketon werden mit 15 ccm Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade 3 Stunden erwärmt. Die tiefviolette Lösung wird dann mit 80 ccm Eisessig und 0,5 ccm 70%-iger Überchlorsäure versetzt. Darauf werden 300—400 ccm Äther zugegeben und einige Stunden stehen gelassen. Das Farbsalz scheidet sich kristallin aus und kann durch Umkristallisieren aus Eisessig + Äther rein in schön violettglänzenden Nadeln erhalten werden.

Das Perchlorat löst sich mit violetter Farbe in Eisessig, Essigsäureanhydrid, Aceton und Chloroform. Unlöslich ist es in Äther und Wasser. Die Lösung in Alkohol entfärbt sich nach kurzer Zeit, ebenso löst Pyridin unter Entfärbung. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit violetter Farbe. Die Eisessiglösung wird durch Natriumacetat nicht entfärbt. Zersp. ca. 155—157°.

5,094 mg Subst, 12,300 mg $CO_2$ 2,280 mg $H_2O$.
$C_{31}H_{29}O_4ClO_4$: Ber. 65,88% C; Gef. 66,01% C.
Ber. 5,19% H; Gef. 5,01% H.

Tetraanisyl-allen (XVIII).

0,5 g Dianisyl-β, β-dianisyl-vinyl-methyl-perchlorat werden mit 15 ccm Pyridin vorsichtig erwärmt, bis die Lösung farblos geworden ist. Diese wird dann vorsichtig bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Nach längerem Stehen scheidet sich das Allen in farblosen Nadeln ab. Diese werden

aus Pyridin + Wasser umkristallisiert und im Vacuum über Kaliumhydroxyd getrocknet.

Das Allen löst sich farblos in Pyridin, Benzol, Äther, Aceton, heißem Alkohol und Ligroin. In kaltem Alkohol ist es nur mäßig löslich, unlöslich ist es in Wasser. Die Lösung in Eisessig zeigt die violette Farbe des Farbsalzes, das man auch durch Zugabe von Überchlorsäure leicht zurückerhalten kann. Konzentrierte Schwefelsäure löst ebenfalls violett. Smp. 127°.

4,804 mg Subst. 14,100 mg $CO_2$ 2,650 mg $H_2O$.
$C_{31}H_{28}O_4$: Ber. 80,13 % C; Gef. 80,05 % C.
Ber. 6,08 % H; Gef. 6,17 % H.

## Versuche zur Kondensation von Dianisyläthylen mit Benzophenon und Anisyl-phenylketon.

Dianisyläthylen wurde mit Benzophenondichlorid vorsichtig auf dem Wasserbade einige Zeit auf 50° erwärmt. Die schön permanganatrote Lösung wurde vorsichtig zur Zerstörung des Phosphoroxychlorids in Methylalkohol eingetragen. Dabei ging die Farbintensität stark zurück. Nach einigem Stehen schied sich unverändertes Ausgangsmaterial in ziemlich großer Menge aus. Aus der roten Lösung konnte ein Farbsalz durch Zugabe von Überchlorsäure oder Natriumperchlorat nicht erhalten werden.

Bei einem anderen Versuch wurde bei höherer Temperatur gearbeitet, doch erfolgte dabei Zersetzung des Kondensationsproduktes, denn die Lösung nahm eine schmutzig-braune Farbe an. Ebenso ergebnislos verliefen Kondensationsversuche mit Chlorzink in den verschiedensten Lösungsmitteln, mit Acetylchlorid/Überchlorsäure, mit konzentrierter Schwefelsäure und mit Chlorwasserstoff. Bei allen Ansätzen wurde zwar die schöne permanganatrote Farbe beobachtet, doch gelang es in keinem Fall, das Farbsalz zu isolieren.

Die Kondensation des Dianisyläthylens mit dem Anisylphenylketon wurde zunächst in Phosphoroxychlorid, wie oben

beschrieben, jedoch bei etwa 90° versucht. Bei der Aufarbeitung gelang es, aus der alkoholischen Lösung, die tief violett gefärbt war, durch Zugabe von Überchlorsäure und Äther das Farbsalz als violettes Pulver zu fällen. Es war jedoch nicht möglich, dieses Produkt kristallin zu erhalten. Es wurde auch versucht aus dem Rohprodukt mit Pyridin die Säure abzuspalten. Dabei konnte das Allen jedoch nur als schwach gelblich gefärbtes Öl gewonnen werden, das nicht weiter zu reinigen war.

Versuche durch Änderung der Kondensationsbedingungen zu einem reineren Produkt zu kommen führten leider nicht zum Erfolg.

1-phenyl-3, 3-tetramethyldiaminodiphenyl-allen (XIX).

2,6 g Tetramethyldiaminodiphenyläthylen und 5 g frisch destillierter Benzaldehyd werden in 25 ccm Methanol unter Zusatz eines Tropfens konzentrierter Salzsäure längere Zeit zum Sieden erhitzt. Aus der blaustichig grünen Lösung scheidet sich eine farblose kristalline Verbindung ab, die abfiltriert und mit Methanol gewaschen wird. Durch Umkristallisieren aus Ligroin oder Pyridin + Wasser erhält man sie in farblosen Nadeln vom Smp. 192° (u. Zers.).

Die Verbindung löst sich farblos in Pyridin, Benzol, Xylol, heißem Ligroin und Chloroform; sie ist sehr wenig löslich in Alkohol und Äther und unlöslich in Wasser. Die Lösung in Eisessig nimmt rasch die blaustichig grüne Farbe des Tetramethyldiaminodiphenyl-styryl-carbeniumsalzes an, doch gelingt es nicht durch Zugabe von Überchlorsäure oder Natriumperchlorat das Perchlorat zu erhalten, vielmehr entstehen immer nur ölige Produkte. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orange, beim Verdünnen wird sie blaustichig grün.

4,873 g Subst. 15,060 mg $CO_2$ 3,400 mg $H_2O$.

$C_{25}H_{26}N_2$: Ber. 84,69 % C; Gef. 84,29 % C.
Ber. 7,40 % H; Gef. 7,81 % H.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,0082 g Subst. 0,1245 g Campher, Depression 3,8°.
$(C_{25}H_{26}N_2)_2$: Ber. M = 708; Gef. M = 693.

1-p-methoxyphenyl-3, 3-tetramethyldiaminodiphenyl-allen (XX).

2,6 g Tetramethyldiaminodiphenyläthylen und 5 g Anisaldehyd werden in 25 ccm Methylalkohol unter Zusatz eines Tropfens konzentrierter Salzsäure längere Zeit zum Sieden erhitzt. Aus der violetten Lösung scheidet sich eine farblose kristalline Verbindung ab, die nach dem Umkristallisieren aus Pyridin + Wasser farblose Nadeln vom Smp. 209° bildet.

Die Verbindung löst sich farblos in Pyridin, heißem Ligroin, Xylol, Benzol und Chloroform. Wenig löslich ist sie in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser. Die Lösung in Eisessig nimmt rasch die violette Farbe des Carbeniumsalzes an, die man auch beim Verdünnen der roten Lösung in konzentrierter Schwefelsäure beobachtet. Es gelingt aber nicht aus der Eisessiglösung mit Natriumperchlorat oder Überchlorsäure ein kristallines Perchlorat zu erhalten.

4,975 mg Subst. 14,820 mg $CO_2$ 3,420 mg $H_2O$.
$C_{26}H_{28}ON_2$: Ber. 81,20 % C; Gef. 81,24 % C.
Ber. 7,34 % H; Gef. 7,69 % H.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,0079 g Subst. 0,1164 g Campher, Depression 3,7°.
$(C_{26}H_{28}ON_2)_2$: Ber. M = 768; Gef. M = 734.

1-3',4'-methylendioxyphenyl-3, 3-tetramethyldiaminodiphenyl-allen (XXI).

2,6 g Tetramethyldiaminodiphenyläthylen werden mit 5 g Piperonal in 25 ccm Methanol unter Zusatz eines Tropfens konzentrierter Salzsäure längere Zeit zum Sieden erhitzt. Aus der rotstichig blauen Lösung scheidet sich eine farblose Verbindung ab, die man durch Umkristallisieren aus Pyridin + Wasser in prismatischen Kristallen erhält, die bei 221—222° unter Zersetzung schmelzen.

Die Verbindung löst sich farblos in Pyridin, Chloroform, Benzol, Xylol und heißem Ligroin; wenig löslich ist sie in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Die Lösung in Eisessig wird rasch rotstichig blau, die gleiche Farbe erhält man beim Verdünnen der rotvioletten Lösung in konzentrierter Schwefelsäure. Ein kristallisiertes Perchlorat war nicht zu erhalten.

4,821 mg Subst. 13,830 mg $CO_2$ 2,800 mg $H_2O$.
$C_{26}H_{26}O_2N_2$: Ber. 78,35 % C; Gef. 78,24 % C.
Ber. 6,58 % H; Gef. 6,49 % H.

1-p-diäthylaminophenyl-3, 3-tetramethyldiaminodiphenyl-allen (XXII).

2,6 g Tetramethyldiaminodiphenyläthylen werden mit 5 g Diäthylaminobenzaldehyd in 25 ccm Methylalkohol unter Zusatz eines Tropfens konzentrierter Salzsäure längere Zeit zum Sieden erhitzt. Aus der tiefblauen Lösung scheidet sich eine farblose Verbindung ab, die nach dem Umkristallisieren aus Pyridin + Wasser schöne Nadeln bildet, die bei 188° schmelzen.

Diese lösen sich farblos in Pyridin, heißem Ligroin, Benzol, Xylol und Chloroform; wenig löslich sind sie in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Die Lösung in Eisessig wird rasch blau, konzentrierte Schwefelsäure löst orange, die Farbe schlägt beim Verdünnen nach blau um, es gelingt nicht, aus der Eisessiglösung mit Natriumperchlorat oder Überchlorsäure zum kristallisierten Perchlorat zu kommen.

4,802 mg Subst. 14,380 mg $CO_2$ 3,530 mg $H_2O$.
$C_{29}H_{35}N_3$: Ber. 81,82 % C; Gef. 81,67 % C.
Ber. 8,31 % H; Gef. 8,22 % H.

p-diäthylaminostyryl-tetramethyldiaminodiphenyl-carbenium-perchlorat (V).

1,3 g Tetramethyldiaminodiphenyläthylen und 0,9 g Diäthyl-

aminobenzaldehyd werden in einem Gemisch von 6 ccm Eisessig, 8 ccm Essigsäureanhydrid und 0,5 ccm 70%-iger Überchlorsäure 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten kristallisiert nach einigem Stehen das Farbsalz in schönen grünglänzenden Nadeln, die aus Eisessig umkristallisiert werden können. Zersp. ca. 145°.

Die gleiche Verbindung erhält man, wenn man zu der bei der Darstellung des Allens erhaltenen blauen alkoholischen Lösung Natriumperchlorat zusetzt und einige Zeit stehen läßt.

Das Perchlorat löst sich mit blauer Farbe in Aceton, Alkohol, Essigsäureanhydrid, heißem Eisessig und Pyridin; wenig löslich ist es in kaltem Eisessig und Chloroform, unlöslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äther. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orange, sie wird bei Verdünnung blau.

4,980 mg Subst. 12,040 mg $CO_2$ 3,060 mg $H_2O$.
$C_{29}H_{36}N_3ClO_4$: Ber. 66,19% C; Gef. 65,94% C.
Ber. 6,90% H; Gef. 6,87% H.

1-p-dimethylaminophenyl-3, 3-tetramethyldiaminodiphenylallen (XXIII).

2,6 g Tetramethyldiaminodiphenyläthylen werden mit 3 g Dimethylaminobenzaldehyd in 25 ccm Methanol unter Zusatz eines Tropfens konzentrierter Salzsäure längere Zeit zum Sieden erhitzt. Aus der blauen Lösung scheiden sich dabei farblose Kristalle ab, die aus Pyridin + Wasser umkristallisiert werden können. Smp. 213° (u. Zers.).

Die Verbindung löst sich farblos in Pyridin, Benzol, Xylol, Chloroform und heißem Ligroin; wenig löslich ist sie in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser. Die Lösung in Eisessig zeigt die blaue Farbe des Carbeniumsalzes, doch ist es nicht möglich ein kristallisiertes Perchlorat daraus zu erhalten. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orange, sie wird beim Verdünnen blau.

N-bestimmung:

2,966 mg Subst. 0,280 ccm N 751 mm 18°.

$C_{27}H_{31}N_3$: Ber. 10,58 % N; Gef. 10,34 % N.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,0110 g Subst. 0,0845 g Campher Depression 6,7°.

$(C_{27}H_{31}N_3)_2$: Ber. M = 794; Gef. M = 777.

p-dimethylaminostyryl-tetramethyldiaminodiphenyl-carbenium-perchlorat (IV).

Aus der bei der Darstellung des 1-p-dimethylaminophenyl-3,3-tetramethyldiaminodiphenyl-allens erhaltenen blauen Lösung scheidet sich auf Zugabe von Natriumperchlorat das Farbsalz in schönen grünglänzenden Kristallen ab, die durch Umkristallisieren aus Methanol oder Eisessig gereinigt werden. Die Ausbeute ist gering.

Man kann die Verbindung auch durch Kondensation von Tetramethyldiaminodiphenyläthylen mit Dimethylaminobenzaldehyd in einem Gemisch von Eisessig, Essigsäureanhydrid und Überchlorsäure, wie bei der Darstellung der Äthylverbindung beschrieben, erhalten.

Das Farbsalz löst sich mit blauer Farbe in heißem Eisessig und Alkohol, Aceton und Chloroform. In der Kälte ist es in Alkohol und Eisessig nur mäßig löslich. Unlöslich ist die Verbindung in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äther. In Pyridin löst sie sich leicht mit blauer Farbe, die aber nicht so intensiv ist wie die einer gleichkonzentrierten Lösung in Eisessig. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orange, beim Verdünnen schlägt die Farbe nach blau um. Kaltes Wasser löst nicht, beim Erwärmen erfolgt Hydrolyse. Zersp. ca. 175°.

5,010 mg Subst. 11,930 mg $CO_2$ 2,880 mg $H_2O$.

$C_{27}H_{32}N_3ClO_4$: Ber. 65,10 % C; Gef. 64,94 % C.

Ber. 6,48 % H; Gef. 6,43 % H.

p-dimethylaminodiphenyl-β, β-p-dimethylaminodiphenyl-vinyl-methyl-perchlorat (VII).

4,5 g Dimethylaminodiphenyläthylen und 4,5 g Dimethylaminobenzophenon werden mit 20 ccm Phosphoroxychlorid 1,5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die tiefrote Lösung wird mit 40 ccm Eisessig aufgenommen und in 500 ccm Wasser eingetragen; nach Zugabe von 5 g Natriumperchlorat wird so lange Natriumacetat zugesetzt, bis die tiefrote Farbe der Lösung nach graugrün umgeschlagen ist. Das Farbsalz scheidet sich dabei als Öl ab, das nach einigem Stehen fest wird. Es wird abgetrennt und in heißem Methanol gelöst. Nach einigem Stehen kristallisiert es aus dieser Lösung in prächtigen, kupferrot glänzenden Nadeln aus, die nochmals aus Alkohol umkristallisiert werden. Zersp. 193—195°.

Die Verbindung löst sich mit graugrüner Farbe in Essigsäureanhydrid, Eisessig, Alkohol, Pyridin und Chloroform. Wenig löslich ist sie in Wasser, unlöslich in Äther. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe, die beim Verdünnen nach graugrün umschlägt. Piperidin löst unter Entfärbung. Das Absorptionsspektrum zeigt eine Bande, die vom äußersten sichtbaren Rot bis ins Ultrarot geht, und eine weitere im Blau.

4,937 mg Subst. 12,695 mg $CO_2$ 2,570 mg $H_2O$.

$C_{31}H_{31}N_2ClO_4$: Ber. 70,09 % C; Gef. 70,13 % C.
Ber. 5,89 % H; Gef. 5,82 % H.

1,1-p-dimethylaminodiphenyl-3,3-p-dimethylaminodiphenyl-allylalkohol (XXX).

1 g p-dimethylaminodiphenyl-β, β-p-dimethylaminodiphenyl-vinyl-methyl-perchlorat wurde mit 5 ccm Piperidin in der Kälte über Nacht stehen gelassen, das Farbsalz ging dabei unter völliger Entfärbung in Lösung. Durch Fällen mit Wasser wurde eine farblose Substanz erhalten, die gut gewaschen und im Vacuum über Kaliumhydroxyd getrocknet wurde. Versuche zur Kristallisation aus den verschiedensten Lösungs-

mitteln lieferten immer nur wieder amorphe oder gar ölige Produkte. Die Substanz wurde dann zur Reinigung in Alkohol, dem etwas Ammoniak zugesetzt war, gelöst und mit Wasser wieder gefällt. Ein zweimal auf diese Weise umgefälltes Produkt wurde zur Analyse gebracht.

Versuche, die Säureabspaltung mit alkoholischem Kali oder durch Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung des Farbsalzes vorzunehmen, lieferten ebenfalls nur amorphe Produkte.

Die Substanz löst sich sehr gut in Alkohol, Benzol, Äther, Ligroin, Toluol, Pyridin, Chlorbenzol und Xylol, unlöslich ist sie in Wasser. Die Lösung des Produktes in Eisessig nimmt augenblicklich die graugrüne Farbe des Farbsalzes an, das man durch Zugabe von Überchlorsäure oder Natriumperchlorat sehr glatt zurückerhält. Auch die alkoholische Lösung ist schwach graugrün gefärbt; beim Erwärmen nimmt die Farbintensität sehr stark zu, um beim Erkalten wieder zurückzugehen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe, die beim Verdünnen nach graugrün umschlägt.

4,890 mg Subst. 14,860 mg $CO_2$ 3,160 mg $H_2O$.
$C_{31}H_{31}N_2OH$: Ber. 82,89 % C; Gef. 82,88 % C.
Ber. 7,19 % H; Gef. 7,23 % H.

Tetramethyldiaminodiphenyl-β, β-diphenyl-vinyl-methylperchlorat (VI).

2,6 g Tetramethyldiaminodiphenyläthylen und 2,4 g Benzophenondichlorid werden mit 15 ccm Phosphoroxychlorid vier Stunden zum Sieden erhitzt. Die Farbe der Lösung ist erst rotviolett, nach einiger Zeit wird sie blau und später wieder violett. Es wird mit 20 ccm Eisessig aufgenommen und in 500 ccm Wasser eingetragen. Nach Zugabe von 5 g Natriumperchlorat wird solange Natriumacetat zugesetzt, bis die Farbe der Lösung nach blau umgeschlagen ist. Das Farbsalz scheidet sich als öliger nach einigem Stehen erstarrender Nieder-

schlag aus, der abgetrennt und mit Wasser gewaschen wird. Nach dem Trocknen wird er zunächst längere Zeit mit Äther ausgekocht. Dann wird er mit einem Gemisch von Benzol und Chlorbenzol extrahiert. Aus der Lösung scheidet sich nach einiger Zeit das Farbsalz kristallin aus, das nun weiter aus Alkohol + Äther umkristallisiert werden kann. Zersp. 186—188°.

Das Farbsalz löst sich mit blauer Farbe in Eisessig, Essigsäureanhydrid, Alkohol, Pyridin und Chlorform; in Benzol, Chlorbenzol und Wasser ist es nur mäßig löslich. Unlöslich ist die Verbindung in Äther. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe, die beim Verdünnen nach blau umschlägt.

Die Verbindung konnte auch durch Kondensation von Diphenyläthylen mit Michlers Keton in analoger Weise erhalten werden, doch ist dabei die Ausbeute an reinem Produkt noch geringer.

Die Säureabspaltung wurde mit Piperidin und alkoholischem Kali versucht, es wurden aber keine kristallisierbaren Produkte erhalten.

4,709 mg Subst. 12,054 mg $CO_2$ 2,440 mg $H_2O$.
$C_{31}H_{31}N_2ClO_4$: Ber. 70,09 % C; Cef. 69,76 % C.
Ber. 5,89 % H; Gef. 5,79 % H.

Tetramethyldiaminodiphenyl-β, β-p-dimethylaminodiphenylvinyl-methyl-perchlorat (VIII).

2,6 g Tetramethyldiaminodiphenyläthylen und 2,2 g Dimethylaminobenzophenon werden in 20 ccm Phosphoroxychlorid 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die tiefrote Reaktionslösung wird mit 30 ccm Eisessig aufgenommen und in 500 ccm Wasser eingetragen. Nach Zugabe von 5 g Natriumperchlorat wird soviel Natriumacetat zugegeben, daß die Farbe nach blaugrün umschlägt. Das Farbsalz scheidet sich als öliger Niederschlag ab, der nach einigem Stehen zu einer festen rotglänzenden Masse erstarrt. Diese wird getrocknet, fein pulverisiert und einige Zeit mit Äther digeriert. Darauf wird in

Pyridin gelöst und vorsichtig mit Äther versetzt. Es scheidet sich zunächst ein amorphes rötliches Pulver ab, nach längerem Stehen wandelt sich dieses dann in schön grünglänzende Nadeln um, die durch Umkristallisieren aus Alkohol weiter gereinigt werden. Zersp. 203—205°.

Das Perchlorat löst sich mit tief blaugrüner Farbe in Essigsäureanhydrid, Eisessig, Alkohol, Pyridin, Aceton und Chloroform; in Wasser ist es nur wenig löslich, unlöslich ist es in Äther. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe, die beim Verdünnen über graugrün nach blaugrün umschlägt.

Zum gleichen Produkt gelangt man durch Kondensation von Dimethylaminodiphenyläthylen mit Michlers Keton, die genau so durchgeführt werden kann, wie oben beschrieben.

Die Säureabspaltung aus dem Perchlorat wurde mit Piperidin, alkoholischem Kali und Ammoniak versucht. Es gelang dabei nicht, ein kristallisiertes Produkt zu erhalten.

5,025 mg Subst. 12,700 mg $CO_2$ 2,900 mg $H_2O$.
$C_{33}H_{36}N_3ClO_4$: Ber. 69,02 % C; Gef. 68,93 % C.
Ber. 6,32 % H; Gef. 6,46 % H.

## 9-styryl-xanthyliumperchlorat (IX).

3 g Methylxanthyliumperchlorat und 5 g frisch destillierter Benzaldehyd werden in 15 ccm Eisessig auf dem Wasserbad 2 Stunden erwärmt. Aus der tief orangeroten Lösung scheidet sich nach dem Erkalten das Farbsalz in braunroten, glänzenden, schmalen Prismen ab, die aus Eisessig vorsichtig umkristallisiert werden können. Sie lösen sich orangerot in Chloroform, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Aceton. Unlöslich ist die Verbindung in Äther. Alkohol und Pyridin lösen unter Entfärbung. Die Lösung in Eisessig wird auf Zusatz von Natriumacetat farblos. Zersp. 188—190°.

## Xanthylen-phenyl-allen (XXIV).

1,5 g 9-styryl-xanthyliumperchlorat werden in 40 ccm Eis-

essig zum Sieden erhitzt, die tief orangerote Lösung wird mit 2,5 g Natriumacetat versetzt, worauf die Farbe sofort verblaßt und eine farblose, kristalline Verbindung ausfällt, die aus Toluol + Benzin oder Chlorbenzol umkristallisiert werden kann. Smp. 242°.

Die Verbindung löst sich farblos in heißem Chlorbenzol, Chloroform, Benzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff; schwer löslich ist sie in Eisessig, Alkohol, Aceton und Äther, unlöslich in Wasser. Konzentrierte Schwefelsäure löst orangerot, ebenso Eisessig + Überchlorsäure.

Die Verbindung ist vollständig identisch mit dem von K. Ziegler und Ochs, Ber. 55, 2257, beschriebenen Allenderivat.

p-methoxy-styryl-xanthyliumperchlorat (X).

3 g Methylxanthyliumperchlorat und 5 g Anisaldehyd werden in 20 ccm Eisessig auf dem Wasserbade 2 Stunden erwärmt. Aus der tief rotvioletten Lösung scheidet sich nach dem Erkalten das Farbsalz kristallin ab. Durch vorsichtiges Umkristallisieren aus Eisessig erhält man es rein in schön grünglänzenden Nadeln. Zersp. 187°.

Das Perchlorat löst sich mit rotvioletter Farbe in heißem Eisessig, Essigsäureanhydrid, Aceton und Chloroform. Unlöslich ist es in Äther. In Alkohol und Pyridin löst sich die Verbindung unter Entfärbung.

4,832 mg Subst. 11,300 mg $CO_2$ 1,820 mg $H_2O$.
$C_{22}H_{17}O_2ClO_4$: Ber. 63,98 % C; Gef. 63,78 % C.
Ber. 4,15 % H; Gef. 4,21 % H.

1-xanthylen-3-p-methoxyphenyl-allen (XXV).

2,5 g p-methoxy-styryl-xanthyliumperchlorat werden in 50 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt. Die tief violette Lösung wird mit 7,5 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt, worauf sie sich augenblicklich entfärbt. Nach dem Erkalten scheiden sich schwach gelblich gefärbte Prismen ab, die durch Umkri-

stallisieren aus Eisessig, dem etwas Natriumacetat zugesetzt wird, farblos erhalten werden. Smp. 195°.

Die Verbindung löst sich farblos in heißem Eisessig, Benzol, Chlorbenzol, Aceton, Chloroform und Äther. Wenig löslich ist sie in kaltem Eisessig und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Konzentrierte Schwefelsäure und Eisessig + Überchlorsäure lösen beim Erwärmen mit blaustichig violetter Farbe. Brom in Chloroform gibt eine blaugrüne Farbreaktion.

4,836 mg Subst. 14,950 mg $CO_2$ 2,240 mg $H_2O$.

$C_{22}H_{16}O_2$: Ber. 84,59 % C; Gef. 84,31 % C.
Ber. 5,17 % H; Gef. 5,18 % H.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,0144 g Subst. 0,1270 g Campher, Depression 7,3°.

$(C_{22}H_{16}O_2)_2$; Ber. M = 624; Gef. M = 621.

p-dimethylamino-styryl-xanthyliumperchlorat (XI).

2,9 g Methylxanthyliumperchlorat und 3 g Dimethylaminobenzaldehyd werden in einem Gemisch von 8 ccm Eisessig und 6 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade 10 Minuten erwärmt. Nach Zugabe von 50 ccm Eisessig läßt man die tiefblaue Lösung erkalten, wobei das Farbsalz in blauglänzenden Nadeln auskristallisiert.

Das Perchlorat löst sich mit blauer Farbe in Essigsäureanhydrid, heißem Eisessig und Aceton. In Alkohol und Chloroform ist es nur mäßig löslich, unlöslich ist es in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äther. In Pyridin löst die Verbindung sich gut, die Farbe der Lösung ist aber nicht so intensiv wie die einer gleich konzentrierten in Eisessig oder Aceton. Auch die Lösung in Alkohol erscheint etwas aufgehellt, durch Erwärmen mit Kaliumacetat wird sie entfärbt. Konzentrierte Schwefelsäure löst orangerot, beim Verdünnen erfolgt Farbumschlag nach blau. Zersp. 190—192°.

Bei der Säureabspaltung mit Kaliumacetat in heißem Alkohol scheidet sich beim Erkalten ein schwach gelblich gefärbtes Öl aus, das nicht zur Kristallisation gebracht werden

konnte. Mit Säure entsteht augenblicklich das blaue Farbsalz zurück. Auch die Säureabspaltung mit Ammoniak lieferte nur ölige Produkte.

4,735 mg Subst. 11,230 mg $CO_2$ 2,000 mg $H_2O$.
$C_{23}H_{20}ONClO_4$: Ber. 64,85 % C; Gef. 64,68 % C.
Ber. 4,74 % H; Gef. 4,73 % H.

p-diäthylamino-styryl-xanthyliumperchlorat (XII).

2,9 g Methylxanthyliumperchlorat und 3,5 g Diäthylaminobenzaldehyd werden in einem Gemisch von 10 ccm Essigsäureanhydrid und 20 ccm Eisessig auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde erwärmt. Nach Zusatz von 50 ccm Eisessig läßt man erkalten, dabei kristallisiert aus der tief blauen Lösung das Farbsalz in grünglänzenden Nadeln, die aus Eisessig umkristallisiert werden können. Zersp. 175—178°.

Die Verbindung löst sich tiefblau in Essigsäureanhydrid, heißem Eisessig, Aceton und Chloroform. In Alkohol und kaltem Eisessig ist sie nur wenig löslich. Unlöslich ist sie in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äther. Durch Wasser wird sie in der Wärme zersetzt. Die Lösung in Pyridin ist blau aber nicht ganz so intensiv wie eine gleichkonzentrierte in Eisessig. Konzentrierte Schwefelsäure löst orange, beim Verdünnen schlägt die Farbe nach blau um.

Die Säureabspaltung, die, wie bei der Dimethylaminoverbindung beschrieben, versucht wurde, lieferte auch hier nur ein nicht kristallisierbares Öl.

4,964 mg Subst. 12,000 mg $CO_2$ 2,360 mg $H_2O$.
$C_{25}H_{24}ONClO_4$: Ber. 66,13 % C; Gef. 65,93 % C.
Ber. 5,33 % H; Gef. 5,32 % H.

Anisyl-phenyl-vinylen-xanthyliumperchlorat (XIII).

4 g Anisylphenylketon und 4 g Phosphorpentachlorid werden vorsichtig erwärmt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Dazu gibt man 5,5 g Methylxanthyliumperchlorat und 35 ccm Acetylchlorid und erwärmt bis zum Aufhören der Chlorwasser

stoffentwicklung am Rückflußkühler etwa 15 Minuten. Dann wird die Hälfte des Acetylchlorids abdestilliert und aus der tiefvioletten Lösung das Farbsalz mit Äther gefällt. Durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Äther erhält man es rein in hellrot glänzenden Nadeln. Zersp. 152—155°.

Das Farbsalz löst sich tief violett in Chloroform Aceton und heißem Eisessig. In Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und kaltem Eisessig ist die Löslichkeit gering, unlöslich ist es in Äther. Durch Pyridin erfolgt Entfärbung, ebenso beim Erwärmen mit Alkohol. Auch die Lösung in Eisessig entfärbt sich bei längerem Kochen infolge Umlagerung des Perchlorates in das Indenderivat, desgleichen die Lösung in Aceton bei mehrtägigem Stehen in der Kälte. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe, die beim Verdünnen nach violett umschlägt.

5,313 mg Subst. 13,320 mg $CO_2$ 2,050 mg $H_2O$.
$C_{28}H_{21}O_2ClO_4$: Ber. 68,77 % C; Gef. 68,37 % C.
Ber. 4,33 % H; Gef. 4,31 % H.

1-xanthylen-3-anisyl-3-phenyl-allen (XXVI).

3 g Anisyl-phenyl-vinylen-xanthyliumperchlorat werden mit 6 ccm Pyridin erwärmt, bis eine farblose Lösung entstanden ist. Durch Zugabe von etwa 100 ccm Wasser wird das Allen als schwach gelbliches Öl gefällt, das nach einigem Stehen kristallin erstarrt. Durch Umkristallisieren aus Ligroin erhält man es in farblosen Nadeln vom Smp. 173°.

Diese lösen sich farblos in Benzol, Äther, Pyridin, Alkohol und heißem Ligroin. Schwer löslich sind sie in Aceton und unlöslich in Wasser. Die Lösung in Eisessig wird rasch violett, auf Zusatz von Überchlorsäure erhält man glatt das Farbsalz zurück. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe, die beim Verdünnen nach violett umschlägt.

4,749 mg Subst. 15,070 mg $CO_2$ 2,230 mg $H_2O$.
$C_{28}H_{20}O_2$: Ber. 86,56 % C; Gef. 86,55 % C.
Ber. 5,19 % H; Gef. 5,25 % H.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,0064 g Subst. 0,1198 g Campher, Depression 5,2°.

$C_{28}H_{20}O_2$: Ber. M = 388; Gef. M = 411.

Dianisyl-vinylen-xanthyliumperchlorat (XIV).

4,8 g Dianisylketon und 4,5 g Phosphorpentachlorid werden vorsichtig erwärmt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Dazu gibt man 5,8 g Methylxanthyliumperchlorat und 35 ccm Acetylchlorid und erwärmt bis zum Aufhören der lebhaften Chlorwasserstoffentwicklung 10—15 Minuten zum Sieden. Dann wird die Hälfte des Acetylchlorids abdestilliert und das Farbsalz mit Äther gefällt. Zur Reinigung wird zunächst in Chloroform gelöst, vom Methylxanthyliumsalz abfiltriert und mit Äther gefällt. Dann wird wieder in Chloroform gelöst und mit Tetrachlorkohlenstoff versetzt, bis grade eine Abscheidung des Farbsalzes einsetzt. Nach dem Abdunsten des Chloroforms erhält man das Farbsalz so in schön dunkelrot glänzenden Nadeln. Zersp. ca. 155°.

Die Verbindung löst sich mit blauer Farbe in Aceton, Chloroform, Essigsäureanhydrid und heißem Eisessig. In Benzol Tetrachlorkohlenstoff und Wasser ist sie kaum löslich, gänzlich unlöslich ist sie in Äther. Alkohol und Pyridin lösen unter Entfärbung, die Lösung in Eisessig entfärbt sich nach kurzem Kochen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe, die beim Verdünnen nach blau umschlägt.

0,0954 g Subst. 0,0258 g AgCl.

$C_{29}H_{23}O_3ClO_4$: Ber. 6,84% Cl; Gef. 6,69% Cl.

1-xanthylen-3-p'-methoxy-phenyl-6-methoxy-inden (XVIII).

Beim Kochen der tiefblauen Lösung des Dianisyl-vinylen-xanthyliumperchlorates in Eisessig findet nach etwa 10 Minuten vollständige Entfärbung statt. Nach dem Erkalten scheidet sich eine farblose Verbindung ab, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig schöne Nadeln vom Smp. 178° bildet.

Die Verbindung löst sich farblos in heißem Eisessig, Benzol und Chloroform. Die Löslichkeit in Alkohol und Äther ist

gering. Unlöslich ist das Produkt in Wasser. Konzentrierte Schwefelsäure löst orangegelb, die Farbe ist nicht sehr intensiv.

4,906 mg Subst. 14,895 mg $CO_2$ 2,340 mg $H_2O$.

$C_{29}H_{22}O_3$: Ber. 83,22 % C; Gef. 82,80 % C.
Ber. 5,30 % H; Gef. 5,33 % H.

1-xanthylen-3-dianisyl-allen (XXVII).

3 g Dianisyl-vinylen-xanthyliumperchlorat werden mit 6 ccm Pyridin vorsichtig erwärmt, bis eine farblose Lösung entstanden ist. Auf Zusatz von etwa 100 ccm Wasser fällt das Allen als schwach gelbliches Öl, das nach einigem Stehen kristallin erstarrt. Durch Umkristallisieren aus Ligroin unter Abschluß von Tageslicht erhält man es in farblosen prismatischen Kristallen vom Smp. 124°, die sich am Tageslicht rasch bräunen.

Das Allen löst sich farblos in Pyridin, heißem Ligroin, Äther, Aceton und Benzol. In Alkohol löst es sich nur wenig, in Wasser garnicht. Die Lösung in Eisessig ist blau, die gleiche Farbe erhält man beim Verdünnen der roten Lösung in konz. Schwefelsäure.

4,794 mg Subst. 14,640 mg $CO_2$ 2,320 mg $H_2O$.

$C_{29}H_{22}O_3$: Ber. 83,22 % C; Gef. 83,28 % C.
Ber. 5,30 % H; Gef. 5,41 % H.

Xanthylen-vinylen-xanthyliumperchlorat (XV).

2 g Methylxanthyliumperchlorat, 1,3 g Xanthon und 1,6 g Phosphorpentachlorid werden mit einem Gemisch von 10 ccm Eisessig, 2,2 ccm 70 %-iger Überchlorsäure und 10 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade 2 Stunden erwärmt. Aus der tief grünen Lösung scheidet sich nach dem Erkalten das Farbsalz in violettglänzenden prismatischen Kristallen aus, die aus Essigsäureanhydrid + Eisessig umkristallisiert werden können. Zersp. ca. 215°.

Die Verbindung löst sich mit grüner Farbe in heißem Eisessig, Essigsäureanhydrid und Chloroform. Unlöslich ist sie in Äther und Wasser. Alkohol löst in der Hitze unter Entfärbung ebenso Pyridin.

5,046 mg Subst. 12,615 mg $CO_2$ 1,660 mg $H_2O$.
$C_{27}H_{17}O_2ClO_4$: Ber. 68,56 % C; Gef. 68,18 % C.
Ber. 3,63 % H; Gef. 3,68 % H.

1,3-di-xanthylen-allen (XXIX).

2 g Xanthylen-vinylen-xanthyliumperchlorat werden in 80 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt. Die tief grüne Lösung wird mit 3 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt, worauf die Farbe sofort verschwindet und eine amorphe gelbliche Verbindung ausfällt. Durch Umkristallisieren aus Chlorbenzol erhält man diese in schwach gelblich gefärbten Würfelchen vom Smp. 255—256°.

Die Verbindung ist mäßig löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und heißem Chlorbenzol. Sie ist fast unlöslich in Eisessig, Aceton, Alkohol, Benzol, Toluol, Benzin und Pyridin. Mit Eisessig + Überchlorsäure erhält man glatt das Farbsalz zurück; konzentrierte Schwefelsäure löst mit grüner Farbe.

4,800 mg Subst. 15,255 mg $CO_2$ 1,920 mg $H_2O$.
$C_{27}H_{16}O_2$: Ber. 87,07 % C; Gef. 86,68 % C.
Ber. 4,33 % H; Gef. 4,48 % H.

Di-p-dimethylaminodiphenyl-vinylen-xanthyliumperchlorat (XVI)

0,7 g Xanthon werden mit 1 g Phosphorpentachlorid in 20 ccm Phosphoroxychlorid kurz erwärmt, dann werden 0,9 g Tetramethyldiaminodiphenyläthylen und 2—3 g Chlorzink zugegeben und 3 Stunden am Rückfluß erhitzt. Es wird mit 55 ccm Eisessig aufgenommen und in 500 ccm Wasser eingetragen. Nach $^1/_2$-stündigem Stehen wird filtriert und die Lösung mit 5 g Natriumperchlorat und soviel Natriumacetat versetzt, daß die Farbe nach blau umschlägt.

Das Farbsalz fällt als violettes Pulver, das nach dem Trocknen durch Umkristallisieren aus Chlorbenzol kristallin erhalten werden kann. Durch Umkristallisieren aus Alkohol oder Essigsäureanhydrid + Eisessig kann es dann weiter gereinigt werden. Es bildet kleine rotglänzende Kristalle. Zersp. ca. 150°.

Das Perchlorat löst sich mit tiefblauer Farbe in Essigsäureanhydrid, Eisessig, Aceton, Alkohol, Pyridin, Chloroform und Chlorbenzol. In Wasser löst es sich nur wenig, unlöslich ist es in Äther. Konzentrierte Schwefelsäure löst orange, beim Verdünnen schlägt die Farbe nach blau um.

Die Säureabspaltung, die mit Ammoniak und Piperidin versucht wurde, lieferte nur ölige Produkte.

0,0983 g Substanz 0,0264 g AgCl.

$C_{31}H_{29}ON_2ClO_4$: Ber. 6,51 % Cl; Gef. 6,64 % Cl.

---

# Lebenslauf.

Am 8. Oktober 1912 wurde ich, Gustav Renckhoff, evang. Konfession, als Sohn des Fabrikanten Gustav Renckhoff und seiner Gattin Huberta geb. Rönsberg, in Mülheim-Ruhr geboren. Von Ostern 1922 ab besuchte ich das Reformgymnasium zu Mülheim und erhielt dort Ostern 1931 das Zeugnis der Reife. Vom Sommersemester 1931 ab studierte ich an der Universität Bonn Chemie, Physik und Mineralogie. Im Sommer 1933 bestand ich das 1., im Dezember 1934 das 2. Verbandsexamen. Seit Januar 1935 beschäftigte ich mich mit vorliegender Arbeit, die ich im Oktober 1936 abschloß. Im Wintersemester 1935/36 und im Sommer 1936 war ich Hilfsassistent im chemischen Praktikum für Zahnmediziner. Tag der mündlichen Prüfung 21. Dezember 1936.

---